(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-118145 (P2000-118145A)

(43)公開日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	FΙ			テーマコード(参考)
B41M	5/26		B41M	5/26	Y	2 H 1 1 1
C 0 9 B	11/28		C 0 9 B	11/28	E	2 H 1 2 3
G 0 3 C	1/73	503	G 0 3 C	1/73	503	4H056
G11B	7/24	5 1 6	G 1 1 B	7/24	5 1 6	5 D O 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全20頁)

(21)出願番号	特願平 10-315390	(71)出願人	000003067
			ティーディーケイ株式会社
(22)出顧日	平成10年10月19日(1998.10.19)		東京都中央区日本橋1丁目13番1号
		(72)発明者	神戸 江美子
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
			ーディーケイ株式会社内
		(72)発明者	新海 正博
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
			ーディーケイ株式会社内
		(74)代理人	100082865
			弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ポリカーボネート基板を侵さない塗布溶剤に 十分な溶解性をもち、680m以下の波長光で優れた記 録再生特性を有するヒートモード方式の光記録媒体を提 供する。

【解決手段】 記録および再生光の波長が680m以下 であり、記録層と反射層とを有する光記録媒体におい て、記録層に下記式(I)で表されるキサンテン系色素 を含有させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録および再生光の波長が680mm以下であり、基板上に色素を含有する記録層を有し、この記録層上に反射層を有し、光を照射することによってピットを形成して記録を行う光記録媒体において、

前記記録層が、下記式(I)で表される色素を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化1】

$$R_{10}$$

$$R_{10}$$

$$R_{10}$$

$$R_{10}$$

$$R_{11}$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$X$$

[式(I)において、Aは、それが結合している2つの 炭素原子と一緒になって複素環を形成する原子団を表 し、Yは、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カル バモイル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基また はスルファモイル基を表す。R₁、R₂、R₅、R₆、R₉ および R10は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ア ミノ基、スルホンアミド基、アミド基、カルバモイル 基、ニトロ基、スルホン酸エステル基、カルボン酸エス テル基、ニトリル基または炭素数16以下のアルキル 基、アルコキシ基もしくはアルケニル基を表す。R3、 R4、R7およびR8は、各々独立に水素原子、ハロゲン 原子、アリール基、複素環基または炭素数16以下のア ルキル基もしくはアルコキシ基を表す。R1とR2、R2 とR3、R3とR4、R4とR5、R6とR7、R7とR8、R8 とRo、RoとRioは、各々互いに結合して環を形成して もよい。X-は対アニオンを表す。]

【請求項2】 式(I)中のX⁻で表される対アニオン が有機金属錯体のアニオンである請求項1の光記録媒 体。

【請求項3】 式(I)中のAがそれが結合している2 つの炭素原子と一緒になってピリジン環を形成する請求 項1または2の光記録媒体。

【請求項4】 記録層が、さらに有機金属錯体の色素を含有する請求項1~3のいずれかの光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、反射層を有し、好ましくはレーザーを照射することによりピットを形成する光記録媒体に関する。特に、記録再生波長が600~680mの光記録媒体に関する。

[0002]

【従来の技術】現在実用化されている光記録媒体の記録 50 ている 2 つの炭素原子と一緒になって複素環を形成する

方法は、照射レーザー光を熱源として記録層に蒸発・分解等を生じ光学的に検出可能な凹状のピット形成をする ヒートモード記録方法である。

【0003】一方、まだ問題点が多く実用化されていない他記録方法として、各種蛍光体を有する記録層に光を照射し、物理的・化学的な変化を与え記録し、再生時に記録層からの発光を検出することを特徴とするフォトンモード記録方法が、特開平2-308439号や特開平8-6204号に提案されている。ここで、開示される光記録媒体の記録層に用いられる色素は、ローダミン6G、ローダミンB等である。

【0004】従来、ヒートモードの光記録媒体の有機色素系記録層としては、その一つとしてシアニン色素が挙げられるが、光劣化が著しく安定性に乏しい。また、その他に、アゾ色素が挙げられるが、耐光性が高いものの、反射率が低いなどの問題があった。さらに、特開平10-97732号には、ローダミンB等の特定のキサンテン染料を記録層に含有させた光学記録媒体が開示されているが、光吸収波長が短く、反射率(Rtop)と変調度のバランスがとれないという問題がある。

[0005]

20

(2)

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリカーボネート基板を侵さない塗布溶剤に十分な溶解性をもち、680m以下の波長光で良好なジッターを示すなど、優れた記録再生特性を有する光記録媒体を提供することである。さらには耐光性に優れた光記録媒体を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記 $(1) \sim (4)$ によって達成される。

(1) 記録および再生光の波長が680m以下であり、基板上に色素を含有する記録層を有し、この記録層上に反射層を有し、光を照射することによってピットを形成して記録を行う光記録媒体において、前記記録層が、下記式(I)で表される色素を含有することを特徴とする光記録媒体。

[0007]

【化2】

40

 $\begin{array}{c} & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & &$

【0008】[式(I)において、Aは、それが結合している2つの農麦原子と一緒になって複麦標を形成する

原子団を表し、Yは、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルバモイル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはスルファモイル基を表す。R1、R2、R5、R6、R9およびR10は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、スルホンアミド基、アミド基、カルバモイル基、ニトロ基、スルホン酸エステル基、カルボン酸エステル基、ニトリル基または炭素数16以下のアルキル基、アルコキシ基もしくはアルケニル基を表す。R3、R4、R7およびR8は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アリール基、複素環基または炭素数16以下のアルキル基もしくはアルコキシ基を表す。R1とR2、R2とR3、R3とR4、R4とR5、R6とR7、R7とR8、R8とR9、R9とR10は、各々互いに結合して環を形成してもよい。X-は対アニオンを表す。]

- (2) 式(I)中のX⁻で表される対アニオンが有機 金属錯体のアニオンである上記(1)の光記録媒体。
- (3) 式(I)中のAがそれが結合している2つの炭素原子と一緒になってピリジン環を形成する上記(1)または(2)の光記録媒体。
- (4) 記録層が、さらに有機金属錯体の色素を含有する上記(1)~(3)のいずれかの光記録媒体。

【0009】なお、特開平10-97732号には、ローダミンB等の特定のキサンテン染料を記録層に含有させたヒートモード方式の光記録媒体が開示されている。しかし、ここに開示されるキサンテン染料は、本発明の式(I)で表される色素と異なり、キサンテン環の9位(中心炭素)に複素環基が結合した構造を有するものでない。

[0010]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の光記録媒体は、記録および再生光の波長が680m以下であり、記録層上に反射層を有し、光の照射によってピットと称される小穴を形成して記録を行うヒートモード方式のものであり、記録層は式(I)で表されるキサンテン系色素を含有する。

【0011】式(I)において、Aは、それが結合している2つの炭素原子と一緒になって複素環を形成する原子団を表し、Yは、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルバモイル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはスルファモイル基を表す。R1、R2、R5、R6、R8およびR10は、各々水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、スルホンアミド基、アミド基、カルバモイル基、ニトロ基、スルホン酸エステル基、カルボン酸エステル基、ニトリル基または炭素数16以下のアルキル基、アルコキシ基もしくはアルケニル基を表す。R3、R4、R7およびR8は、各々水素原子、ハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基または炭素数16以下のアルキル基もしくはアルコキシ基を表す。R1~R10のなかの隣接するもの同士は、各々互いに結合して環を形成してもよい。X-は対アニオンを表す。

【 O O 1 2 】 Aで完成される複素環としては、単環でも 縮合環を有するものであってもよく、芳香族含窒素 6 員 複素環が好ましく、具体的にはピリジン環、キノリン環 等が挙げられる。なかでもピリジン環、キノリン環が好 ましく、特にピリジン環が好ましい。ピリジン環、キノ リン環は、ともに式(I)中のキサンテン環の9位(中 心炭素)と、2位、3位で結合することが好ましい。

4

【0013】これらの複素環は、Yおよびキサンテニル基のほかの置換基を有していてもよく、このような置換 基としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルバモイル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルフォンアミド基、等が挙げられ、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。

【0014】これらの複素環上の置換基の中で好ましい 置換基としては、置換基を有していてもよい炭素数1~ 8までのアルキル基、炭素数1~8までのアルコキシ 基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0015】Yは、カルボン酸基、カルボン酸エステル 基、カルバモイル基、スルホン酸基、スルホン酸エステ ル基、スルファモイル基を表す。カルボン酸エステル基 としては、炭素数2~4が好ましく、例えばメトキシカ ルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニ ル、アセトキシ等が挙げられる。カルバモイル基として は、炭素数1~10が好ましく、置換基を有していても よく、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジメ チルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ジプロピル 30 カルバモイル等が挙げられる。スルホン酸エステル基と しては、炭素数1~4が好ましく、例えばメトキシスル ホニル、エトキシスルホニル、プロポキシスルホニル、 ブトキシスルホニル等が挙げられる。スルファモイル基 としては、炭素数0~10が好ましく、置換基を有して いてもよく、例えばスルファモイル、メチルスルファモ イル、エチルスルファモイル、n-プロピルスルファモ イル、iso-プロピルスルファモイル等が挙げられ る。カルボン酸基、スルホン酸基は、塩を形成していて もよい。

【0016】Yとしてはカルボン酸基が好ましい。 【0017】 $R_1 \sim R_{10}$ で表されるハロゲン原子としては、F、C1、Br、I等が挙げられる。

【0018】R1~R10で表される炭素数16以下、好ましくは1~16のアルキル基としては、直鎖状であっても分岐を有していてもよく、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシルが挙げられる。また置換基を有していてもよく、このような置換基としてはメトキシ、エトキシ等のアル50 コキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ヒ

ドロキシオキシ(ヒドロペルオキシ)基、ハロゲン原子 等が挙げられる。置換基を有する場合も炭素数は1~1 6であることが好ましい。

【0019】R1~R10で表される炭素数16以下、好 ましくは1~16のアルコキシ基としては、そのアルキ ル部分が直鎖状のものであっても分岐を有するものであ ってもよく、具体的にはメトキシ、エトキシ、プロポキ シ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sーブ トキシ、セーブトキシ、ローペンチルオキシ、ローヘキ シルオキシ等が挙げられる。無置換のものが好ましい が、さらに置換基を有するものであってもよい。置換基 を有する場合も炭素数は1~16であることが好まし

【0020】R1、R2、R5、R6、R9、R10で表され るアミノ基としては炭素数0~6のものが好ましく、置 換基を有していてもよく、アミノ、メチルアミノ、ジメ チルアミノ等が挙げられる。

【0021】R₁、R₂、R₅、R₆、R₉、R₁₀で表され るスルホンアミド基としては炭素数1~6のものが好ま しく、置換基を有していてもよく、メチルスルホンアミ ド、ベンゼンスルホンアミド等が挙げられる。

【0022】R₁、R₂、R₅、R₆、R₉、R₁₀で表され るアミド基としては炭素数1~10のものが好ましく、 置換基を有していてもよく、アミド、アセトアミド、ベ ンズアミド等が挙げられる。

【0023】R₁、R₂、R₅、R₆、R₉、R₁₀で表され るカルバモイル基としては炭素数1~10のものが好ま しく、置換基を有していてもよく、カルバモイル、メチ ルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられ る。

【0024】R₁、R₂、R₅、R₆、R₉、R₁₀で表され るスルホン酸エステル基としては炭素数1~4のものが 好ましく、置換基を有していてもよく、メトキシスルホ ニル、エトキシスルホニル、プロポキシスルホニル、ブ トキシスルホニル等が挙げられる。

【0025】R₁、R₂、R₅、R₆、R₉、R₁₀で表され るカルボン酸エステル基としては炭素数2~4のものが 好ましく、置換基を有していてもよく、メトキシカルボ ニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ア セトキシ等が挙げられる。

【0026】R₁、R₂、R₅、R₆、R₉、R₁₀で表され る炭素数16以下、好ましくは炭素数2~16のアルケ ニル基としては、置換基を有していてもよく、直鎖状で あっても分岐を有していてもよく、ビニル、アリル、プ ロペニル、ブテニル等が挙げられる。

【0027】R₃、R₄、R₇、R₈で表されるアリール基 としては、単環でも縮合環を有していてもよく、例えば フェニル、ナフチル等が挙げられる。

【0028】R3、R4、R7、R8で表される複素環基と しては、単環でも縮合環を有していてもよく、芳香族含 50

窒素6員複素環基が好ましく、ピリジル、キノリニル等 が挙げられる。

【0029】これらのアリール基、複素環基は置換基を 有していてもよく、このような置換基としては、アルキ ル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン 化アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 エステル基、カルバモイル基、アシル基、アシルアミノ 基、スルファモイル基、スルフォンアミド基、等が挙げ られ、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよ 10 V).

【0030】このような置換基も含めたアリール基、複 素環基の炭素数としては、アリール基が6~20、複素 環基が5~19であることが好ましい。

【0031】このような場合、R3、R4のうちのいずれ か一方が、またR7、R8のうちのいずれか一方がアリー ル基、複素環基であることが好ましい。

【0032】R1、R2、R5、R6、R9、R10としては 水素原子、炭素数1~16のアルキル基が好ましく、R 3、R4、R7、R8としては水素原子、炭素数1~16の 20 アルキル基、アリール基が好ましい。

【0033】R1~R10のなかの隣接するもの同士は、 各々結合して環を形成してもよいが、なかでもR2と R3、R3とR4、R4とR5、R6とR7、R7とR8、R8と R®の組合せで互いに結合して含窒素複素環を形成する ことが好ましく、特に6員環が好ましく、さらにアルキ ル基等の置換基を有していてもよい。

【0034】X-で表される対アニオンとして、具体的

にはハロゲン化物イオン (C 1 ⁻ 、 B r ⁻ 、 I ⁻ 等)、 $C \ 1 \ O_4^-$, $B \ F_4^-$, $P \ F_6^-$, $V \ O_3^-$, $V \ O_4^{3-}$, $W \ O_4$ 30 ²⁻ CH₃ SO₃-CF₃ COO-CH₃ COO - HSO_4 - CF_3SO_3 - $PO_4 \cdot 12WO_3$ 3- . パラトルエンスルホン酸イオン(PTS⁻)、p−三フ ッ化メチルフェニルスルホン酸イオン (PFS-)等が 挙げられる。なかでも、C1-、Br-、C1O4-、BF

【0035】また、有機金属錯体のアニオン(陰イオ ン)が好ましいものとして挙げられる。このような有機 金属錯体としては、金属錯体クエンチャーとして知られ ているものがある。具体的には、アセチルアセトナート 40 系、ビスジチオーαージケトン系やビスフェニレンジチ オール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、 サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート **系等の金属錯体の陰イオンが挙げられる。なかでも、ビ** スフェニレンジチオール系の金属錯体の陰イオンが好ま しい。ビスフェニレンジチオール系の金属錯体の陰イオ ンとしては下記式(A)で示されるものが好ましい。

[0036]

4-等が好ましい。

【化3】

$$(R)_n$$
 S M S M $(R)_n$ (A)

【0037】式 (A) において、Mは中心金属を表し、中心金属としてはNi、Cu、Co、Pd、Pt等が挙げられ、Ni、Cu等が好ましい。Rはアルキル基、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基またはハロゲン原子を表す。 $nは1\sim4$ の整数である。

【0038】Rで表されるアルキル基としては直鎖状であっても分岐を有していてもよく、炭素数1~4のもの 10が好ましく、メチル、エチル、nープロピル、イソプロピル、nーブチル、イソブチル、sーブチル、tーブチル等が挙げられる。アルコキシ基としては炭素数1~4のものが好ましく、メトキシ、エトキシ等が挙げられる。アルキル置換アミノ基としては炭素数1~4のアルキル基が置換したものが好ましく、ジー置換体が好ましく、ジブチルアミノ等が挙げられる。ハロゲン原子としてはC1等が挙げられる。

【0039】 $nは1\sim4$ の整数であるが、特に $1\sim3$ の整数であることが好ましい。

【0040】式(A)で示される陰イオンの具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものでない。ここでは、式(A-a)等の表示に従い、M、 R^{01} 等の組合せで示している。

[0041]

【化4】

$$S = S$$

$$S = S$$

$$(A-a)$$

A-1: M=Cu R⁰¹=t-C₄H₉

A-2: M=Ni R⁰¹=t-C₄H₉

A-3: $M=Cu R^{01}= -N(C_4H_8)_2$

A-4: $M=Cu R^{01}= -OCH_3$

$$(R^{02})_n$$
 $(A-b)$

A-5: M=Ni R⁰²=Ci n=3

A-6: M=Cu R⁰²=Cl n=3

A-7: M=Ni R⁰²=Cl n=2

【0042】また、フェニルアゾフェニル金属錯体の陰イオンが挙げられ、下記式 (B-I) で示されるアゾ化合物と金属との金属錯体の陰イオンが好ましい。なお、式 (B-I) のアゾ化合物を配位子とする金属錯体はクエンチャー機能を有するものである。

$$Q_1 - N = N - Q_2$$
 (B-I)

式 (B-I) において、 Q_1 および Q_2 は各々活性水素を有する基をジアゾ基の隣接位にもつ芳香環基を表す。

【0043】式(B-I)について、さらに詳細に説明すると、Q1、Q2で表される活性水素を有する基をもつ芳香環基における芳香環としては、炭素環であっても複素環であってもよく、単環であっても、縮合多環や環集合の多環であってもよい。このような芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、イミダゾール環、ピラジン環、ピロール環などが挙げられ、なかでもベンゼン環、ナフタレン環、ピロール環が好ましく、特にはベンゼン環が好ましい。

【0044】Q1、Q2の組合せとしては、ベンゼン環同士、ベンゼン環とナフタレン環、ベンゼン環とピロール環等の組合せが好ましく、なかでもベンゼン環同士の組合せが好ましい。

【 0 0 4 5 】 Q₁ 、 Q₂ における活性水素を有する基の芳香環における結合位置は、ジアゾ基の隣接位であり、活性水素を有する基としては、 - O H、 - S H、 - N H ₂ 、 - C O O H、 - C O N H₂ 、 - S O₂ N H₂ 、 - S O₃ H等が挙げられ、特に - O H が好ましい。

【0046】また、Q1、Q2で表される芳香環は、アゾ基、活性水素を有する基のほかに、さらに置換基を有していてもよく、置換基として具体的には二トロ基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~4で、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル等)、アルキル基(好ましくは炭素数1~4で、例えばメチル等)、アミノ基等が挙げられる。

【0047】Q1、Q2がベンゼン環同士の組合せである 30 とき、一方のベンゼン環は、ニトロ基、ハロゲン原子 (好ましくは塩素原子、臭素原子)を置換基として有す ることが好ましく、特にはニトロ基が好ましい。このよ うなニトロ基、ハロゲン原子はジアゾ基のメタ位あるい はパラ位に存在することが好ましく、特にはメタ位のも のが好ましい。置換基は2個以上存在していてもよく、 このような場合の置換基は同一でも異なるものであって もよい。また、他方のベンゼン環は、アミノ基を置換基 として有することが好ましく、アミノ基としては、無置 換のアミノ基であってもよいが、特にジアルキルアミノ 40 基が好ましく、このようなジアルキルアミノ基の総炭素 数は2~8であることが好ましく、例えばジメチルアミ ノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、メチルプロ ピルアミノ、ジブチルアミノ、ヒドロキシエチルメチル アミノ等が挙げられる。このようなアミノ基の置換位置 はジアゾ基のパラ位であることが好ましい。

【0048】式(B-I)のアゾ化合物を配位子とする金属錯体の中心金属は形成される金属錯体が対イオンをもたない状態で陰イオンとなるようなものであればよい。中心金属はCo、バナジル(V=O)等であり、このような中心金属と、アゾ化合物配位子(リガンド):

金属=2:1の錯体を形成する。この場合の配位子は同一でも異なるものであってもよい。

【 0 0 4 9 】なお、式 (B - I) 中の活性水素を有する 基は酸アニオン (活性水素を有する基が - O H のときは - O -) の形で中心金属に配位する。

【0050】以下に式(B-I)で表される陰イオンの 具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものでは ない。ここではアゾ化合物と中心金属の組合せで示して* *おり、リガンド:金属=2:1である。なお、具体例のものはいずれも1価の陰イオンであり、中心金属が2種のものは、各金属を中心金属とする金属錯体の陰イオンの混合体である。また具体例中のMe、Et、Buは各々メチル、エチル、ブチルを示す。

【0051】 【化5】

陰イオン	リガンド	中心金属
B -l- 1	NO ₂ N=N-N-Me Me OH HO	Ço
B -l- 2	NO ₂ N=N-N-N Me Me	V = O
B -l- 3	NO ₂ N=N-N-N-Et OH HO	Co
B -!- 4	NO ₂ N=N-N-Et OH HO	V = 0
B -l- 5	NO ₂ N=N-N-Bu Bu	Co
B -I-6	NO ₂ N=N-N-N-Bu Bu	V = 0
B -1-7	NO ₂ N=N-N Me Me Me	Co
	NO ₂ + N=N-NBu ₂ OH HO 1:1	

[0052]

※40※【化6】

12

1 1		1 4
陰イオン	リガンド	中心金属
B -l- 8	NO ₂ N=N—NMe ₂ OH HO NO ₂ + N=N—NEt ₂ OH HO 1: 1	Со
B -I- 9	NO ₂ N=N-NEt ₂ 1:1 NO ₂ N=N-NBu ₂ OH HO	Co
B -l-10	NO ₂ N=N-NMe ₂ OH HO	Co+V=O 1:1
B -l-11	NO ₂ N=N-NEt ₂ OH HO	Co+V=O 1:1
B - I-12	NO ₂ N=N-N-NBu ₂ OH HO	Go+V=O 1:1

[0053]

CI N=N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N	→N Me Co Me Co →N Et Co
	}—N(Co
он но	•
B -I-15 CI N=N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N	}—Nζ ^{Bu} Co Bu
Br -N=N-N=N-OH HO	}−N ^{CMe} Co Me
Br N=N—NOH HO	≻n <et co<="" td=""></et>
B - I-18 OH HO	}–Nζ ^{Bu} Co Bu
B -I-19 CI——N=N—OH HO	≽−N⊂ ^{Me} Co Me
B -I-20 CI——N=N—OH HO	≻N Et Co
B -i-21 CI——N=N—OH HO	}–n⊂ ^{Bu} Co Bu

[0054]

* *【化8】

1寸 刑 乙	00	0 –	Т	Т	0	Т	4	-
1 6								

陰イオン	リガンド	中心金属
B -i-22	NO ₂ N=N-N-Me Me Me	Co
B -l-23	NO ₂ N=N-VEt Et	Co
B -l-24	NO ₂ N=N-N-Bu Bu OH HO	Co
B -l-25	O_2N $N=N$ $N=N$ NMe_2	Co
B -l-26	O_2N $N=N$ O_1 O_2N O_1 O_2N O_3N O_4 O_4 O_4 O_5 O_5 O_7 O_8	Со
B -I-27	O ₂ N—N=N—NBu ₂	Со
B -l-28	O ₂ N—N=N—NMe ₂ OH HO	Со
B -I-29	O ₂ N—N=N—NBu ₂ OH HO	Со
B -l-30	O ₂ N—N=N—NEt ₂ OH HO	Co

[0055]

【0056】陰イオンとしては、特に有機金属錯体の陰 イオンが好ましい。

【0057】これらの有機金属錯体の陰イオンのなかで も、特にフェニルアゾフェニル錯体の陰イオンが光記録 媒体の特性上必要な光学定数を得る上で好ましい。

【0058】以下に、本発明に用いられる式(I)のキ サンテン系色素を示すが、本発明はこれらに限定される ものではない。ここでは、式(I-a)の表示に従って 示しているものもあり、X⁻が有機金属錯体の陰イオン であるとき、先に例示した表示に従って示している。な 10 お、Me、Et、iPr、Buは各々メチル、エチル、

* [0059] 【化10】

$$R_{10}$$
 R_{10} R

[0060]

イソプロピルを示す。 【化11】

色素	R_0	R_1	R_2	R_s	R_4	R_5	\mathbf{R}_{6}	R_7	R ₈	R_{9}	R_{10}	Χ-
I-1	Н	н	Me	Et	Ħ	H	н	Et	H	Me	н	ClO4.
I-2	H	\mathbf{H}	Ή	Et	Et	H	H	Et	Et	H	H	C1O ₄ :
I-3	\mathbf{H}	H	H	Me	Me	\mathbf{H}	\mathbf{H}	Me	Me	H	H	ClO_4
I-4	H	\mathbf{H}	Me	Et	\mathbf{H}	\mathbf{H}	\mathbf{Br}	Et	\mathbf{H}	Me	H	ClO4.
I-5	H	н	н	Pr	Н	H	H	iPr	н	Ħ	н	ClO ₄ ·
I-6	H	\mathbf{H}	Me	$\mathbf{E}\mathbf{t}$	H	H	H	Me	Me	H	H	B-I-9
1-7	H	\mathbf{H}	Me	Et	H	\mathbf{H}	\mathbf{H}	Et	H	Me	\mathbf{H}	B-I-1
I-8	H	\mathbf{H}	H	Me	Me	Η	H	Me	Me	\mathbf{H}	\mathbf{H}	B-I-2
Ĩ-9	H	H	Н		Et	н	н	Et		н	н	ClO ₄ '

[0061]

※ ※【化12】

特開2000-118145 20

19

I-11

I-12

I-13

[0062]

i-15
$$\begin{array}{c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\$$

【0063】式(I)のキサンテン系色素は市販されて いるものもあり、また公知の方法によって合成すること ができる。

【0064】また、有機金属錯体の陰イオンをもつキサ ンテン系色素を得るには、C 1 O4-塩やB F4-塩を合成 したのち、目的とする有機金属錯体の陰イオンに応じ、 有機金属錯体の塩を用いて、公知の方法に従って陰イオ ンを交換すればよい。

【0065】本発明のキサンテン系色素の融点(mp) は220~350℃であり、Amax(50nm厚の色素 薄膜で測定)は500~610mの範囲にある。

【0066】また、635nmまたは650nmの波長にお ける複素屈折率の実部(n)は2.0~2.50であ り、虚部(k)は0.03~0.40である。

【0067】なお、色素のnおよびkは、所定の透明基 板上に色素膜を光記録媒体の記録層程度の厚さ、例えば 40~100m程度の厚さに記録層と同条件で設層し て、測定用サンプルを作製し、次いで、この測定用サン プルの635mmまたは650mmにおける反射率および透 過率を測定し、これらの測定値から、例えば、共立全書 「光学」石黒浩三P168~178に準じ、算出したも のである。反射率は測定用サンプルの基板を通しての反 射率あるいは色素膜側からの反射率であり、鏡面反射 (5°程度)にて測定したものである。

*色素として、1種のみを用いても2種以上を併用しても

【0069】これらの色素は、耐光性に優れ、有機溶媒 に対する溶解性が十分であり、光記録媒体の基板材料と して汎用されているポリカーボネート樹脂(PC)を侵 すことがない塗布溶媒に対する溶解度が大きくなる。

【0070】これらの色素を用いた記録層は、特に追記 型の光記録ディスク(DVD-R)に用いることが好ま しい。このような記録層は、色素含有塗布液を用いて設 層することができ、特に、回転する基板上に塗布液を展 開塗布するスピンコート法によることが好ましい。この ほか、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピングな どによってもよい。

【0071】上記のようなスピンコートの後、必要に応 じて塗膜を乾燥させる。このようにして形成される記録 層の厚さは、目的とする反射率などに応じて適宜設定さ れるものであるが、通常、500~3000A(50~ 300nm) である。

【0072】なお、塗布液における色素含有量は、通常 0.05~10wt% とするのがよい。本発明のキサンテ ン系色素は溶解性が良好であるので、このような含有量 の塗布液を容易に調製することが容易である。具体的に 言えば、本発明のキサンテン系色素は、主に極性溶媒に 良好な溶解性を示し、アルコールやセロソルブ系ないし 【0068】本発明のキサンテン系色素は、記録層用の*50 アルコキシアルコール系、ジアセトンアルコールなどの

2.4

ケトアルコール、シクロヘキサンなどのケトン、2, 2,3,3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素 化アルコールなどにO.5~10wt%溶解する。特にポ リカーボネート製ディスク基板に塗布する際に好適な塗 布溶媒である、エチルセロソルブや2,2,3,3-テ トラフルオロプロパノールに1wt%以上溶解し、短時間 に良質なスピンコート膜を成膜することが可能である。

【0073】また、塗布液には適宜バインダー、分散 剤、安定剤などを含有させてもよい。

【0074】本発明の光記録媒体の記録層には本発明の 10 色素のほか、他の種類の光吸収色素を含有させてもよ い。このような色素としては、シアニン系色素、上記と は別種の金属錯体色素、スチリル系色素、ポリフィリン*

* 系色素、上記とは別種のアゾ色素、ホルマザン金属錯体 などが挙げられる。このような場合には、塗布液中にこ のような色素を含有させて記録層を設層すればよい。

【0075】このような色素として、好ましくは、前記 の対アニオンとなる有機金属錯体の陰イオンの塩が挙げ られる。式(A)の陰イオンの塩についていえば、塩を 形成する際の対カチオンとしては、例えばテトラブチル アンモニウムイオン等のアンモニウムイオン、Na⁺、 K+等のアルカリ金属イオンなどが好ましい。

【0076】このような式(A)の塩である有機金属錯 体の具体例を以下に示す。

[0077]

【化14】

 $N(C_4H_9)_4$

C-3
$$S$$
 Ni S Ni S $C(CH_3)_3$

 $N(C_4H_9)_4^+$

【0078】また、式(B-I)のアゾ化合物を配位子 とする金属錯体の陰イオンの塩が挙げられ、この場合の 対カチオンとしては、Na⁺、Li⁺、K⁺等の無機系 陽イオン、R¹¹ R¹² R¹³ R¹⁴ N⁺ (ここで、R 11 、R12 、R18 およびR14 は各々水素原子、アルキ ル基、アルコキシ基等を表す)で表されるアンモニウム イオン、 R^{11} R^{12} R^{13} N^+ - (CH_2) $_k$ $-N^+$ R %

※¹³ R¹² R¹¹ (ここで、R¹¹ 、R¹² およびR¹³ は各 30 々水素原子、アルキル基、アルコキシ基等を表し、kは $5\sim10$ である) などがある。

【 0 0 7 9 】このような式 (B - I) の塩である有機金 属錯体の具体例を以下に示す。

[0080]

【化15】

D-1 (B-I-2)
$$\cdot$$
 (CH₃)₂ $\stackrel{+}{N}$ (CH₂)₆ $\stackrel{-}{--}$ $\stackrel{+}{N}$ (CH₃)₂

D-2 (B-I-10) • Na⁺

【0081】さらに式(B-I)と類似の式(B-II) で示されるアゾ化合物を配位子とする金属錯体も好まし V1.

 $Q_3 - N = N - Q_4$ (B-II)

式(B-II)において、Q3は活性水素を有する基をジ アゾ基の隣接位にもつ芳香環基を表し、Q4は金属原子 ★隣接位に有する含窒素複素芳香環基を表す。

【0082】式(B-II)について、さらに詳細に説明 すると、Q3で表される活性水素を有する基をもつ芳香 環基は、式 (B-I) 中の Q_1 、 Q_2 と同義のものであ る。

【0083】Q4で表される金属原子に配位可能なNを に配位可能なNを環中のジアゾ基の結合する炭素原子の★50 環中に有する含窒素複素芳香環基における含窒素複素芳

香環としては、単環であっても縮合多環であってもよ い。このような含窒素複素芳香環の具体例としてはピリ ジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾ ール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、イミダゾ ール環、ピラジン環、ピロール環などが挙げられ、なか でもピリジン環、キノリン環、チアゾール環が好まし い。また、環中におけるNの存在位置はアゾ基が結合す る炭素原子の隣接位である。これらはQ1、Q2と同様に 置換基を有していてもよい。

ピリジン環、ベンゼン環とチアゾール環、ベンゼン環と キノリン環、等の組合せが好ましい。

【0085】これらの金属錯体における中心金属はC o、バナジル、Ni、Cu等が好ましい。

*【0086】これらの金属錯体は、それ自体で電荷をも たない化合物であるか、あるいは中心金属等によっては プラスの電荷をもつ化合物である。プラスの電荷をもつ 化合物であるときの対イオンとしてはC1-、Br-、I - 等のハロゲン化物イオン、C 1 O4-、B F4-など、式 (I)のX⁻のところで示した対アニオンと同様のもの が挙げられる。

【0087】その他については式(B-I)の場合と同 様である。

【0084】Q3、Q4の組合せとしては、ベンゼン環と 10 【0088】以下に、これらの金属錯体の具体例を、ア ゾ化合物と中心金属との組合せで示す。

[0089]

【化16】

陰イオン	リガンド	中心金属
B -II- 1	Br—N=N—NEt ₂	Си
B -II-2	P $N=N$ $N=N$ N N N N N N N N N	Ni
B -II-3	Br - N=N-N=1 HO	Со
B -1I-4	N=N-NMe ₂	Ni
B - 11-5	N=N-NMe ₂	Cu
B -II-6	N=N—NMe ₂	Со
B -II-7	N=N—NMe ₂	Ni
B -lI-8	N=N-NMe ₂	Cu
B -II-9	N=N—NEt ₂	Со

陰イオン	リガンド	中心金属
B -II-10	N=N—NEt ₂	Ni
B -II-11	N=N-NEt ₂	Cu
B -II-12	O_2N N $N=N$ $N=N$ N N N N N N N N N	Cu
B -II-13	O ₂ N N=N—NMe ₂	Ni
B -II-14	N=N—NMe ₂	Cu
B -II-15	N=N—NMe ₂	Ni
B -il-16	CI—N=N—NMe ₂	Gu
B -II-17	CI—N=N—NMe ₂	Ni
B -II-18	Br—N=N—NMe ₂	Cu
B -II-19	Br—N=N—NMe ₂	Ni

【0091】上記の金属錯体はいずれもクエンチャー機 能を有する化合物である。

【0092】これらの化合物は1種のみを用いても2種 以上を併用してもよい。

【0093】特にこのような有機金属錯体の添加は、式 ないときに、耐光性をより向上させる上で、有効であ る。

【0094】式(I)の色素と有機金属錯体との混合比 は、モル比で、式(I)の色素:有機金属錯体=5:1 $\sim 1:3$ が好ましい。

【0095】本発明に用いられる塗布溶媒として、具体 的には、アルコール系(ケトアルコール系、エチレング リコールモノアルキルエーテル系等のアルコキシアルコ ール系を含む。)、脂肪族炭化水素系、ケトン系、エス テル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系*50 -ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、1-エ

*等から適宜選択すればよい。

【0096】このなかで、アルコール系、脂肪族炭化水 素系などが好ましい。アルコール系のなかでは、アルコ キシアルコール系、ケトアルコール系などが好ましい。 アルコキシアルコール系は、アルコキシ部分の炭素原子 (I)の色素の対アニオンが有機金属錯体の陰イオンで 40 数が1~4であることが好ましく、かつアルコール部分 の炭素原子数が1~5、さらには2~5であることが好 ましく、総炭素原子数が3~7であることが好ましい。 具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル (メチルセロソルブ) やエチレングリコールモノエチル エーテル (エチルセロソルブ、エトキシエタノールとも いう)やブチルセロソルブ、2-イソプロポキシ-1-エタノール等のエチレングリコールモノアルキルエーテ ル (セロソルブ) 系や1-メトキシー2-プロパノー ル、1-メトキシ-2-ブタノール、3-メトキシ-1

トキシー2ープロパノール等が挙げられる。ケトアルコ ール系としてはジアセトンアルコール等が挙げられる。 さらには2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール などのフッ素化アルコールも用いることができる。

【〇〇97】脂肪族炭化水素系としては、n-ヘキサ ン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシ クロヘキサン、シクロオクタン、ジメチルシクロヘキサ ン、nーオクタン、isoープロピルシクロヘキサン、 tーブチルシクロヘキサンなどが好ましく、なかでもエ チルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなどが好 10 ーブ幅を 0.2μm 未満とすると、十分な大きさのトラ ましい。

【0098】また、ケトン系としてはシクロヘキサノン などが挙げられる。

【0099】本発明では、特にエチレングリコールモノ アルキルエーテル系等のアルコキシアルコール系が好ま しく、なかでもエチレングリコールモノエチルエーテ ル、1-メトキシー2-プロパノール、1-メトキシー 2-ブタノール等が好ましく、さらにはこれらの混合溶 媒であってもよく、例えばエチレングリコールモノエチ ルエーテルと1-メトキシー2-ブタノールの組合せの 20 に従って製造することができる。グルーブ123または ようなものが挙げられる。また、フッ素アルコールも好 ましく用いられる。

【0100】本発明の光記録媒体の好ましい態様である 635nm、650nm程度の短波長で記録・再生を行う追 記型デジタルビデオディスク(DVD-R)の構成例を 図1に示す。図1は部分断面図である。

【0101】図1で示されるように光記録ディスク10 は、DVD規格に対応した光記録ディスクであり、同様 な構造のディスク2枚の保護膜15および保護膜25同 士を貼り合わせて形成する。接着剤層50の厚さは、1 0~200μm 程度である。この場合の基板(通常、ポ リカーボネート樹脂) 一枚当たりの厚さはO. 6 mmであ り、グルーブ123を有する基板12上に記録層13、 反射層14、保護膜15を順次形成し、一方グルーブ2 23を有する基板22上に同様に記録層23、反射層2 4、保護膜25を形成し、上述のように貼り合わされて 得られるものである。貼り合わせの方法としては、ホッ トメルト接着剤、遅効性UV接着剤、粘着シート等を利 用できる。

【0102】基板12または22は、ディスク状のもの であり、基板12または22の裏面側からの記録および 再生を可能とするために、記録光および再生光(波長6 00~680m程度、さらには波長630~680m程 度、なかでも波長635~680m程度のレーザー光、 特に635nmまたは650nm) に対し、実質的に透明 (好ましくは透過率88%以上)な樹脂あるいはガラス を用いて形成するのがよい。また、大きさは、直径64 ~200m程度、厚さ0.6m程度のものとする。

【0103】基板12または22の記録層13または2 3形成面には、図1に示すように、トラッキング用のグ ルーブ123または223が形成される。グルーブ12 3または223は、スパイラル状の連続型グループであ ることが好ましく、深さは $0.05\sim0.20\mu m$ (5 $00\sim2000A$)、幅は $0.20\sim0.40\mu$ m、グ ルーブピッチは $0.65\sim0.85\mu m$ であることが好 ましい。グルーブをこのような構成とすることにより、 グルーブの反射レベルを下げることなく、良好なトラッ キング信号を得ることができる。特にグルーブ幅を0. $20\sim0.40\mu$ m に規制することは重要であり、グル ッキング信号が得られにくく、記録時のトラッキングの わずかなオフセットによって、ジッターが大きくなりや すい。またグルーブ幅が大きくなると波形ひずみが生じ やすくなる。

【0104】基板12または22は、材質的には、樹脂 を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アク リル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX、ポリ スチレン系樹脂等の各種熱可塑性樹脂が好適である。そ して、このような樹脂を用いて射出成形等の公知の方法 223は、基板12または22の成形時に形成すること が好ましい。なお、基板12または22の製造後に2P 法等によりグルーブ123または223を有する樹脂層 を形成してもよい。また、場合によってはガラス基板を 用いてもよい。

【0105】図1に示されるように、基板12または2 2に設層される記録層13または23は、前記の色素含 有塗布液を用い、前記のように、好ましくはスピンコー ト法により形成されたものである。スピンコートは通常 30 の条件に従い、内周から外周にかけて、回転数を500 ~5000rpm の間で調整するなどして行えばよい。

【0106】このようにして形成される記録層13また は23の厚さは、50~300nm(500~3000 A)であり、記録光および再生光波長における複素屈折 率は実部n=2.0~2.8、虚部k=0.4以下であ

【0107】上記の範囲外の厚さでは反射率が低下し て、良好な再生を行うことが難しくなる。

【0108】また、上記のようにn、kを規制すること 40 によって、良好な記録、再生が行える。kが 0.4を超 えると、十分な反射率が得られない。 n が 2.0 未満で は信号の変調度が小さすぎる。nの上限には特に制限は ないが、色素化合物の合成上の都合等から通常2.8程 度である。

【0109】なお、記録層のnおよびkは、所定の透明 基板上に記録層を例えば40~100nm程度の厚さに実 際の条件にて設層して、測定用サンプルを作製し、次い で、この測定用サンプルの基板を通しての反射率あるい は記録層側からの反射率を測定することによって求め 50 る。この場合、反射率は、記録再生光波長(635nmま

たは650nm)を用いて鏡面反射(5°程度)にて測定 する。また、サンプルの透過率を測定する。そして、こ れらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三 P168~178に準じ、n、kを算出すればよい。

【0110】図1に示されるように、記録層13または 23上には、直接密着して反射層14または24が設層 される。反射層14または24としては、Au、Cu、 A1、Ag、AgCu等の高反射率金属ないし合金を用 いるのがよい。反射層14または24の厚さは50nm 夕等により設層すればよい。また、厚さの上限に特に制 限はないが、コスト、生産作業時間等を考慮すると、1 20nm(1200A) 程度以下であることが好ましい。 これにより、反射層14または24単独での反射率は、 90%以上となり、媒体の未記録部の基板を通しての反 射率は十分である。

【0111】図1に示されるように、反射層14または 24上には、保護膜15または25が設層される。保護 膜15または25は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹 設層すればよい。保護膜15または25は、層状であっ てもシート状であってもよい。保護膜15または25 は、スピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、デ ィッピング等の通常の方法により形成すればよい。

【0112】このような構成の光記録ディスク1に記録 ないし追記を行うには、例えば635mmあるいは650 nmの記録光を、基板12または22を通してパルス状に 照射し、照射部の光反射率を変化させる。なお、記録光 を照射すると、記録層13または23が光を吸収して発 熱し、同時に基板 $1\,2$ または $2\,2$ も加熱される。この結 30 孔径 $N\,A=0$. $6\,0$ であった。特性は $6\,5\,0$ nmでの反射 果、基板12または22と記録層13または23との界 面近傍において、色素等の記録層材質の融解や分解が生 じ、記録層13と基板12、あるいは記録層23と基板 22との界面に圧力が加わり、グルーブの底面や側壁を 変形させることがある。

[0113]

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例ととも に示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0114】実施例1

光記録層用色素として、色素 I-1を用い、プリグルー ブ(深さO.12μm、幅O.30μm、グルーブピッ チO. 74 μm)を有する直径120mm、厚さO. 6 mmのポリカーボネート樹脂基板上に、スピンコート法 により色素を含有する記録層を1000A(100nm) の厚さに形成した。この場合の塗布液として、1. Owt (500A) 以上であることが好ましく、蒸着、スパッ 10 %の2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール溶液 を用いた。次に、この記録層にAu反射層を850Aの 厚さにスパッタ法により形成し、さらに紫外線硬化型の アクリル樹脂の透明な保護膜(膜厚5μm)を形成し た。同様にして形成したディスク2枚の保護膜を内側に して接着剤で貼り付けてディスクを作製した(図1参 照)。

【0115】これをサンプルNo.1とする。

【0116】また、サンプルNo.1において、記録層用 の色素として、色素 I −1のかわりに、表1に示すよう 脂材質から、通常は、 $0.5\sim100$ μ m 程度の厚さに 20 な色素あるいは色素混合物をそれぞれ用いるほかは同様 にしてサンプルを作製した(表1)。

> 【0117】なお、表1中のサンプルNo.10、13、 15は、表1の組合せで、式(I)の色素と有機金属錯 体との混合比がモル比で式(I)の色素:有機金属錯体 =7:3となるような色素混合物を用いたものである。 【0118】このようにして作製したサンプルに対し、 レーザー光635nmを使用して線速3.5m/sで信号 を記録し、次にこのディスクを線速3.5m/sの650n mレーザー光で再生し、特性を評価した。なお、レンズ 率、変調度(14TMod.)、ジッター(Jitte r)、635nmでの最適記録パワー(P0)について評 価した。

【0119】結果を表1に示す。

[0120]

【表1】

34

	ä	rx r			
サンプル No.	色素	反射率 (%)	Mod. (%)	Jitter (%)	PO (mW)
1	I-1	50	72	6.8	10.2
2	I-2	52	70	6.7	10.3
3	I-3	53	69	6.9	10.2
4	I-4	48	73	6.6	10.0
5	I-5	53	66	7.0	10.3
6	I-6	55	76	6.5	10.3
7	I-7	50	77	6.5	10.4
8	I-8	48	70	6.9	9.8
9	I-10	45	65	7.0	10.2
10	I-7+D-3	50	70	6.8	10.0
11	I-12	50	69	6.7	9.7
12	I-14	50	70	6.6	9.7
13	I-1+B-II-3	45	62	7.0	10.5
14	I-11	45	60	7.2	11.0
15	I-2+D-3	50	6 3	6.5	10.0

【0121】表1の結果より、反射率、変調度、ジッタ 一共に良好であることがわかる。

【0122】さらに、上記のサンプルNo.1~15につ いて耐光性を調べた。耐光性は8万ルックスのキセノン ランプ(島津社製キセノンフェードメーター)を40時 間照射した後の、ディスクのジッターを測定することに よって調べた。

【0123】この結果、サンプルNo.1~15について はジッターの変化は少なかった。また、サンプルNo.1 ~ 5 、13、15については、サンプルNo.6 \sim 12、 14に比べジッターの変化は大きかったが、以下の比較 例1に示すトリメチンシアニン色素を用いたサンプルよ りも良化したレベルであった。特に塩形成色素を用いた 30 サンプルNo.6~12、14で良好な結果が得られ、さ らには好ましい構造の対アニオンを有する色素(I-6 \sim I-8、I-10、I-12、I-14)を用いたサ ンプルでジッターは全く変化しなかった。

【0124】さらに、上記のサンプルNo.1~15につ いて、80℃80%RH100時間の信頼性試験を行っ た。

【0125】この結果、サンプルNo.6~12、14に ついては特性の劣化がなかった。また、サンプルNo.1 ~5、13、15については上記サンプルに比べ、特性*40 【化19】

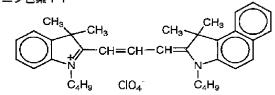
*の劣化が大きかったが、以下の比較例1に示すトリメチ ンシアニン色素を用いたサンプルよりも良化したレベル 20 であった。

【0126】比較例1

シアニン色素T1 (下記)を使用したこと以外は実施例 1と同様にディスクサンプルを作製した。作製したサン プルの評価では、十分な耐光性が得られず、再生時のジ ッターの劣化が大きかった。信頼性試験でも、変調度、 ジッターの劣化が大きかった。

[0127]

【化18】 シアニン色素T1



【0128】比較例2

ローダミン色素R1(下記)を使用したこと以外は実施 例1と同様にディスクサンプルを作製した。作製したサ ンプルの評価では、感度が悪く記録できなかった。

[0129]

特開2000-118145 36

35

ローダミン色素R1

[0130]

【発明の効果】本発明によれば、溶解性に優れたキサンテン系色素を光吸収層として用いることにより、記録感度と反射率と変調度のバランスに優れ、記録感度が高くジッターが小さいなどの特性に優れた光記録媒体が得られる。特に、キサンテン系色素として、キサンテン系色素カチオンと有機金属錯体のアニオンとの塩形成色素を用いた場合、耐光性、信頼性が向上する。

【図面の簡単な説明】

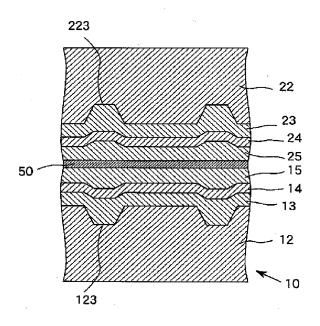
【図1】本発明の光ディスクの一例を示す部分断面図で*

*ある。

30

【符号の説明】	
1 0	光記録ディスク
12,22	基板
123,223	グルーブ
13,23	記録層
14,24	反射層
15、25	保護膜
5.0	接着層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 門田 敦志 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ ーディーケイ株式会社内 F ターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA25 EA33 EA37 EA39 EA43 EA44 FA01 FA12 FA37 FB42 FB63 2H123 AE07 4H056 BA02 BB05 BC01 BC04 BD01 BD03 BD05 FA05

5D029 JA04 JC17 JC20